

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-339314

(43)Date of publication of application : 10.12.1999

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

G11B 7/24

G11B 7/24

(21)Application number : 10-214535

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 29.07.1998

(72)Inventor : NAGINO KUNIHISA
NAKAKUKI HIDEO
ARAI TAKESHI
NONAKA TOSHINAKA

(30)Priority

Priority number : 09203394

Priority date : 29.07.1997

Priority country : JP

10 81312

27.03.1998

10 81313

27.03.1998

JP

JP

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the degradation in jitter characteristics, the deterioration at the beginning ends and terminals of sectors, the degradation in contrast and the occurrence of a burst defect by providing the surface of a substrate as a recording medium for executing recording and erasing of information by irradiation with light with at least a first dielectric layer/recording layer/second dielectric layer/reflection layer moreover disposing a layer consisting of an oxide between the recording layer and the first dielectric layer.

SOLUTION: The representative constitution of the component members of the optical recording medium is obtd. by laminating the first dielectric layer, the oxide recording layer, the second dielectric layer and the reflection layer in this order on the transparent substrate. The material of the first dielectric layer is substantially transparent to recording light wavelengths and the material having the refractive index larger than the refractive index of the transparent substrate and smaller than the refractive index of the recording layer is preferable. The film of the oxide is required to be disposed between the first dielectric layer and the recording layer. The degradation in the jitter characteristics may be improved by such disposition. The oxide of the element selected from a group 2A to a group 4B of a third period and from group 2A to a group 4B of a fourth period of the periodic table is used as the essential component of the oxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.09.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-339314

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int.Cl.⁶

G 1 1 B 7/24

識別記号

5 3 3

5 3 4

5 3 5

F I

G 1 1 B 7/24

5 3 3 H

5 3 4 K

5 3 5 G

5 3 5 H

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-214535

(22) 出願日 平成10年(1998)7月29日

(31) 優先権主張番号 特願平9-203394

(32) 優先日 平9(1997)7月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平10-81312

(32) 優先日 平10(1998)3月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平10-81313

(32) 優先日 平10(1998)3月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 薙野 邦久

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 中久喜 英夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 新井 猛

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 多数の繰り返しオーバーライトによるジッタ特性の悪化、信号の振幅の低下、バースト欠陥の発生などのない、繰り返し耐久性、および、保存耐久性に優れた書換可能相変化光記録媒体を提供すること。

【解決手段】 基板上に少なくとも、第1誘電体層、酸化物層、記録層、第2誘電体層、反射層をこの順に有することを特徴とする光記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光を照射することによって、情報の記録、消去、再生が可能であり、情報の記録および消去が、非晶相と結晶相の間の可逆的な相変化により行われ、基板上に少なくとも第 1 誘電体層、記録層、第 2 誘電体層、反射層をこの順に備えた光記録媒体であって、少なくとも記録層と第 1 誘電体層の間に酸化物よりなる層を設けたことを特徴とする光記録媒体。

【請求項 2】 酸化物よりなる層の厚さが、0.5 nm 以上 10 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の光記録媒体。

【請求項 3】 酸化物よりなる層が、周期律表の第 3 周期の 2 A 族から 4 B 族、第 4 周期の 2 A 族から 4 B 族、第 5 周期の 2 A 族から 4 B 族、第 6 周期の 2 A 族から 5 B 族から選ばれる元素の酸化物を主成分とする請求項 1 記載の光記録媒体。

【請求項 4】 酸化物よりなる層が酸化ジルコニウムを主成分とする請求項 1 記載の光記録媒体。

【請求項 5】 酸化物よりなる層が酸化ジルコニウムを主成分とし、ベリリウムを除く元素周期律表の 2 A 族もしくは 3 A 族の元素の酸化物を 2 mol % 以上 30 mol % 含有することを特徴とする請求項 1 記載の光記録媒体。

【請求項 6】 第 1 誘電体層もしくは第 2 誘電体層が ZnS と SiO₂ を含むことを特徴とする請求項 1 記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光の照射により、情報の記録、消去、再生が可能である光情報記録媒体に関するものである。

【0002】特に、本発明は、記録情報の消去、書換機能を有し、情報信号を高速かつ、高密度に記録可能な光ディスク、光カード、光テープなどの書換可能相変化型光記録媒体に関するものである。

【0003】

【従来の技術】従来の書換可能相変化型光記録媒体の技術は、以下のごときものである。これらの光記録媒体は、テルルなどを主成分とする記録層を有し、記録時は、結晶状態の記録層に集束したレーザー光パルスを短時間照射し、記録層を部分的に熔融する。熔融した部分は熱拡散により急冷され、固化し、アモルファス状態の記録マークが形成される。この記録マークの光線反射率は、結晶状態より低く、光学的に記録信号として再生可能である。また、消去時には、記録マーク部分にレーザー光を照射し、記録層の融点以下、結晶化温度以上の温度に加熱することによって、アモルファス状態の記録マークを結晶化し、もとの未記録状態にもどす。

【0004】これらの書換可能相変化型光記録媒体の記録層の材料としては、Ge₂Sb₂Te₅などの合金 (N.Y.

amada et al. Proc. Int. Symp. on Optical Memory 1987 p 61-66) が知られている。

【0005】これら Te 合金を記録層とした光記録媒体では、結晶化速度が速く、照射パワーを変調するだけで、円形の 1 ビームによる高速のオーバーライトが可能である。これらの記録層を使用した光記録媒体では、通常、記録層の両面に耐熱性と透光性を有する誘電体層をそれぞれ 1 層ずつ設け、記録時に記録層に変形、開口が発生することを防いでいる。さらに、光ビーム入射方向と反対側の誘電体層に、光反射性の Al などの金属反射層を積層して設け、光学的な干渉効果により再生時の信号コントラストを改善する技術が知られている。

【0006】前述の従来の書換可能相変化型光記録媒体における課題は、以下のようなものである。

【0007】すなわち、従来の構成では、すでに信号が記録してあるディスクを長時間放置した後、オーバーライトを行うと（以降、オーバーライトシェルフと呼ぶ）、ジッタ特性が悪化し、エラーとなってしまう問題があった。このため、ディスクの保存耐久性に難点があった。

【0008】また、より一層の高密度化、高速化が求められる中で、相変化型光記録媒体においても高線密度化や高線速化が検討されているが、これに伴い消去特性の低下という問題が生じる。このことがマーク長記録においては安定した記録、再生の障害となり、高密度化、高速化の達成を困難にしている。

【0009】さらに、従来のディスク構造では、オーバーライトの繰り返しに伴い、ジッタ特性の悪化、セクター記録の開始端、終了端の記録波形の劣化、信号の振幅の低下（コントラストの低下）などが生じる。この原因として記録層の物質移動による記録層の膜厚の変化などが考えられている。また、保護層のクラックの成長によるバースト欠陥が生じることもある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、オーバーライトシェルフ特性に優れ、高線速、高線密度の条件においても消去特性の良好で、さらには繰り返しオーバーライトによるジッタ特性の悪化、セクターの始末端劣化、コントラストの低下、バースト欠陥の発生などの劣化が少ない書換可能相変化型光記録媒体を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、光を照射することによって、情報の記録、消去、再生が可能であり、情報の記録および消去が、非晶相と結晶相の間の可逆的な相変化により行われ、基板上に少なくとも第 1 誘電体層／記録層／第 2 誘電体層／反射層を備えた光記録媒体であって、記録層と第 1 誘電体層の間に酸化物よりなる層を設けたことを特徴とする光記録媒体によって達成される。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明が解決しようとする課題である、オーバーライトシェルフにより、ジッタ特性が劣化する原因は、消去特性が劣化するためである。この消去特性が劣化する原因は、記録マーク（非晶相）を長時間放置することにより、原子配列などの状態が変化するか、もしくは、誘電体層と記録層が反応するなどの理由が考えられる。また、本発明が解決しようとする課題である繰り返しオーバーライトによる劣化、すなわちジッタ特性の悪化、セクタ始端の劣化、振幅の低下は記録層材料の物質移動などが原因であると考えられている。さらに、高線速化、高密度化を実現するにあたり、消去特性の低下という問題が生じるのは、記録層が結晶化温度以上に保持される時間が短くなることなどが原因であると考えられる。

【0013】本発明者らは、鋭意実験を行うことにより、酸化物層を第1誘電体層と記録層の間に設けるとオーバーライトシェルフによるジッタ特性の悪化を改良できることを見出した。

【0014】すなわち、本発明の光記録媒体の構成部材の代表的な層構成は、透明基板上に第1誘電体層、酸化物層、記録層、第2誘電体層、反射層の順に積層したものである。但しこれに限定するものではない。

【0015】第1誘電体層の材質としては、記録光波長において実質的に透明であり、かつその屈折率が、透明基板の屈折率より大きく、記録層の屈折率より小さいものが好ましい。具体的にはZnSの薄膜、Si、Ge、Ti、Zr、Ta、Nb、などの金属の酸化物の薄膜、Si、Geなどの窒化物の薄膜、Zr、Hfなどの炭化物の薄膜、およびこれらの化合物の混合物の膜が耐熱性が高いことから好ましい。特に、ZnSとSiO₂の混合物からなる膜は、繰り返しオーバーライトによる劣化が起きにくいことから好ましい。特に、ZnSとSiO₂と炭素の混合物は、膜の残留応力が小さいこと、記録、消去の繰り返しによっても、記録感度、キャリア対ノイズ比(C/N)、消去率などの劣化が起きにくいことから好ましい。膜の厚さは光学的な条件により決められるが、10～500nmが好ましい。これより厚いと、クラックなどが生じることがあり、これより薄いと、オーバーライトの繰り返しにより基板が熱ダメージを受けやすく、繰り返し特性が劣化する。膜の厚さの特に好ましい範囲は50nm以上200nm以下である。

【0016】本発明では、上記の第1誘電体層と下記する記録層の間に酸化物よりなる膜を設ける必要がある。これを設けることによって、オーバーライトシェルフによるジッタ特性の悪化を改良できる。この原因は、長時間放置しても、非晶質における原子配列などの変化と、誘電体層と記録層の反応を防げるからではないかと推定される。

【0017】酸化物としては、周期律表の第3周期の2

A族から4B族、第4周期の2A族から4B族、第5周期の2A族から4B族、第6周期の2A族から5B族から選ばれる元素の酸化物を主成分とするものが使用できる。ここで、酸化物とは、MgAl₂O₄やSrTiO₃などの複酸化物も含む。

【0018】この中でも、Hf、Zr、Cr、Al、Sm、Zn、Ni、Nb、Ta、Eu、Ca、Mn、Mg、Ce、Sr、Cd、La、Dy、V、Sn、Ba、Co、Ce、W、Fe、Ti、Y、In、Si、Sc、Cuの酸化物が耐熱性が高いことから好ましい。膜が強固な点から、特に、Zr、Cr、Al、Nb、Ti、Mg、Znの酸化物がより好ましい。

【0019】とりわけこの中でも、酸化ジルコニウムを主成分とし、ベリリウムを除く元素周期律表の2A族もしくは3A族の元素の酸化物を含むものが好ましい。この中でも、Mg、Ca、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの酸化物を添加すると安定性の面から好ましく、さらには、Mg、Ca、Y、Ceの酸化物がコスト面からより好ましい。これらの含有率は、2mol%以上、30mol%以下であると、膜が強固であり、安定しているので好ましい。

【0020】これらの酸化物層の厚さとしては、第1誘電体層から剥離し難いこと、また光学的な条件から、0.5nm以上10nm以下が好ましい。厚さが、10nm以上であると、第1誘電体層と剥離しやすい。また、0.5nm以下では、均一の厚さに蒸着することが困難であり、かつ酸化物を設けた効果が得られないことがある。0.5nm以上、5nm以下が特に好ましい。

【0021】スパッタ法で酸化物層を形成する際には、酸化物そのもののターゲットからスパッタしても良い。この際、スパッタガスに酸素を混合してもよい。また、金属、半金属、半導体などのターゲットから反応性スパッタしても良い。

【0022】本発明の記録層としては、特に限定するものではないが、Ge-Te合金、In-Se合金、Ge-Sb-Te合金、In-Sb-Te合金、Pd-Ge-Sb-Te合金、Pt-Ge-Sb-Te合金、Nb-Ge-Sb-Te合金、Ni-Ge-Sb-Te合金、Co-Ge-Sb-Te合金、Ag-In-Sb-Te合金、Ag-Ge-Sb-Te合金、Ag-Pd-Ge-Sb-Te合金、Pd-Nb-Ge-Sb-Te合金などがある。

【0023】特にGe-Sb-Te合金、Pd-Ge-Sb-Te合金、Pt-Ge-Sb-Te合金、Nb-Ge-Sb-Te合金、Pd-Nb-Ge-Sb-Te合金は、消去時間が短く、かつ多数回の記録、消去の繰り返しが可能であり、C/N、消去率などの記録特性に優れることから好ましい。

【0024】本発明の記録層の厚さとしては、5nm以

10

20

30

40

50

5

上40nm以下であることが好ましい。記録層の厚さが上記よりも薄い場合は、繰り返しオーバーライトによる記録特性の劣化が著しく、また、記録層の厚さが上記よりも厚い場合は、繰り返しオーバーライトによる記録層の移動が起こりやすくジッタが悪化が激しくなる。特に、マーク長記録を採用する場合は、ビットポジション記録の場合に比べ、記録、消去による記録層の移動が起こりやすく、これを防ぐため、記録時の記録層の冷却をより大きくする必要があり、記録層の厚さは、好ましくは10nm~35nm、より好ましくは10nm~24nmである。

【0025】本発明の第2誘電体層の材質は、第1誘電体層の材料としてあげたものと同様のものでも良いし、異種の材料であってもよい。厚さは、3nm以上50nm以下が好ましい。第2誘電体層の厚さが上記より薄いと、クラック等の欠陥を生じ、繰り返し耐久性が低下するために好ましくない。また、第2誘電体層の厚さが、上記より厚いと記録層の冷却度が低くなるために好ましくない。第2誘電体層の厚さは記録層の冷却に関し、より直接的に影響が大きく、より良好な消去特性や、繰り返し耐久性を得るために、また、特にマーク長記録の場合に良好な記録・消去特性を得るために、30nm以下がより効果的である。光を吸収し、記録、消去に効率的に熱エネルギーとして用いることができることから、透明でない材料から形成されることも好ましい。例えば、ZnSとSiO₂と炭素の混合物は、膜の残留応力が小さいこと、記録、消去の繰り返しによっても、記録感度、キャリア対ノイズ比(C/N)、消去率などの劣化が起きにくいことから好ましい。

【0026】反射層の材質としては、光反射性を有する金属、合金、および金属と金属化合物の混合物などがあげられる。具体的には、Al、Au、Ag、Cuなどの高反射率の金属や、それを主成分とした合金、Al、Siなどの窒化物、酸化物、カルコゲン化合物などの金属化合物が好ましい。Al、Auなどの金属、及びこれらを主成分とする合金は、光反射性が高く、かつ熱伝導率を高くできることから特に好ましい。特に、材料の価格が安くできることから、Alを主成分とする合金が好ましい。反射層の厚さとしては、通常、おおむね10nm以上300nm以下である。記録感度を高く、再生信号強度が大きくできることから30nm以上200nm以下が好ましい。

【0027】次に、本発明の光記録媒体の製造方法について述べる。第1誘電体層、酸化物層、記録層、第2誘電体層、反射層などを基板上に形成する方法としては、真空中での薄膜形成法、例えば真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などがあげられる。特に組成、膜厚のコントロールが容易であることから、スパッタリング法が好ましい。形成する記録層などの厚さの制御は、水晶振動子膜厚計などで、堆積状態をモニタ

6

リングすることで、容易に行える。

【0028】また、本発明の効果を著しく損なわない範囲において、反射層を形成した後、傷、変形の防止などのため、ZnS、SiO₂、ZnS-SiO₂、などの誘電体層あるいは紫外線硬化樹脂などの保護層などを必要に応じて設けてもよい。

【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

(分析、測定方法) 反射層、記録層の組成は、ICP発光分析(セイコー電子工業(株)製)により確認した。記録層、誘電体層、反射層の形成中の膜厚は、水晶振動子膜厚計によりモニターした。また各層の厚さは、走査型あるいは透過型電子顕微鏡で断面を観察することにより測定した。

【0030】スパッタリングにより成膜した光記録媒体は、記録を行う前にあらかじめ波長830nmの半導体レーザーのビームでディスク全面の記録層を結晶化し初期化した。

【0031】(実施例1) グループに、線速度6m/秒の条件で、対物レンズの開口数0.6、半導体レーザーの波長650nmの光学ヘッドを使用して、8/16変調のランダムパターンをマーク長記録に記録した。この時、記録レーザー波形は、一般的なマルチパルスを用いた。また、この時のウィンドウ幅は、34nsとした。記録パワー、消去パワーは各ディスクで最適なパワーにした。

【0032】厚さ0.6mm、直径12cm、1.48μmピッチ(ランド幅0.74μm、グループ幅0.74μm)のスパイラルグループ付きポリカーボネート製基板を毎分30回転で回転させながら、スパッタを行った。

【0033】まず、真空容器内を1×10⁻³Paまで排気した後、2×10⁻¹PaのArガス雰囲気中でSiO₂を20mol%添加したZnSをスパッタし、基板上に膜厚95nmの第1誘電体層を形成した。次にY₂O₃を2.5mol%含んだZrO₂ターゲットをスパッタし、酸化物層を2nm形成した。続いて、Ge、Sb、Teからなる合金ターゲットをスパッタして、厚さ20nm、組成Ge17.1Sb27.6Te55.3の記録層を得た。さらに第2誘電体層として第1誘電体層と同じZnS・SiO₂をスパッタして、16nm形成し、この上に、AlHfPd合金をスパッタして膜厚150nmの反射層を形成し、本発明の光記録媒体を得た。

【0034】このディスクに1回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測定したところ2.5×10⁻⁵であった。記録した状態のまま、乾燥、80℃の条件で100時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定したところ、3.0×10⁻⁵とほとんど変化がなかった。さらに、この部分を1回オーバーライトしたところ、バイトエラーレートは、4.1×10⁻⁵とほ

7

ほとんど変化がないことが確認できた。この時のジッタは、ウィンドウ幅の 9.2%と良好な値であった。

【0035】（実施例 2） Al_2O_3 ターゲットをスパッタし酸化物層を得た他は、実施例 1 と同様なディスクを得た。実施例 1 と同様に測定を行った。まず、このディスクに 1 回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測定したところ 4.5 $\times 10^{-5}$ であった。記録した状態のまま、乾燥、80℃の条件で 100 時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定したところ、3.4 $\times 10^{-5}$ とほとんど変化がなかった。さらに、この部分を 1 回オーバーライトしたところ、バイトエラーレートは、2.8 $\times 10^{-5}$ とほとんど変化がないことが確認できた。この時のジッタは、ウィンドウ幅の 9.8%と良好な値であった。

【0036】（実施例 3） Nb_2O_5 ターゲットをスパッタし酸化物層を得た他は、実施例 1 と同様なディスクを得た。実施例 1 と同様に測定を行ったところ、このディスクに 1 回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測定したところ 5.5 $\times 10^{-5}$ であった。記録した状態のまま、乾燥、80℃の条件で 100 時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定したところ、5.2 $\times 10^{-5}$ とほとんど変化がなかった。さらに、この部分を 1 回オーバーライトしたところ、バイトエラーレートは、6.8 $\times 10^{-5}$ とほとんど変化がないことが確認できた。この時のジッタは、ウィンドウ幅の 10.2%と良好な値であった。

【0037】（実施例 4） TiO_2 ターゲットをスパッタし、酸化物層を得た他は、実施例 1 と同様なディスクを得た。実施例 1 と同様に測定を行った。まず、このディスクに 1 回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測定したところ 6.8 $\times 10^{-5}$ であった。記録した状態のまま、乾燥、80℃の条件で 100 時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定したところ、8.0 $\times 10^{-5}$ とほとんど変化がなかった。さらに、この部分を 1 回オーバーライトしたところ、バイトエラーレートは、8.8 $\times 10^{-5}$ とほとんど変化がないことが確認できた。この時のジッタは、ウィンドウ幅の 10.4%と良好な値であった。

【0038】（実施例 5） MgO ターゲットをスパッタし、酸化物層を得た他は、実施例 1 と同様なディスクを得た。実施例 1 と同様に測定を行った。まず、このディスクに 1 回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測定したところ 6.1 $\times 10^{-5}$ であった。記録した状態のまま、乾燥、80℃の条件で 100 時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定したところ、6.6 $\times 10^{-5}$ とほとんど変化がなかった。さらに、この部分を 1 回オーバーライトしたところ、バイトエラーレートは、7.8 $\times 10^{-5}$ とほとんど変化がないことが確認できた。この時のジッタは、ウィンドウ幅の 10.0%と良好な値であった。

8

【0039】（実施例 6） ZnO ターゲットをスパッタし、酸化物層を得た他は、実施例 1 と同様なディスクを得た。実施例 1 と同様に測定を行った。まず、このディスクに 1 回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測定したところ 5.1 $\times 10^{-5}$ であった。記録した状態のまま、乾燥、80℃の条件で 100 時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定したところ、4.6 $\times 10^{-5}$ とほとんど変化がなかった。さらに、この部分を 1 回オーバーライトしたところ、バイトエラーレートは、5.8 $\times 10^{-5}$ とほとんど変化がないことが確認できた。この時のジッタは、ウィンドウ幅の 9.9%と良好な値であった。

【0040】（実施例 7） MgO を 8mol% 含んだ ZrO_2 ターゲットをスパッタし、酸化物層を得た他は、実施例 1 と同様なディスクを得た。実施例 1 と同様に測定を行った。まず、このディスクに 1 回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測定したところ 3.2 $\times 10^{-5}$ であった。記録した状態のまま、乾燥、80℃の条件で 100 時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定したところ、4.2 $\times 10^{-5}$ とほとんど変化がなかった。さらに、この部分を 1 回オーバーライトしたところ、バイトエラーレートは、3.9 $\times 10^{-5}$ とほとんど変化がないことが確認できた。この時のジッタは、ウィンドウ幅の 9.5%と良好な値であった。

【0041】（実施例 8） Cr_2O_3 ターゲットをスパッタし、酸化物層を得た他は実施例 1 と同様なディスクを得た。実施例 1 と同様に測定を行った。まず、このディスクに 1 回記録を行い、その時のバイトエラーレートを測定したところ 2.2 $\times 10^{-5}$ であった。記録した状態のまま、乾燥、80℃の条件で 100 時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定したところ、3.2 $\times 10^{-5}$ とほとんど変化がなかった。さらに、この部分を 1 回オーバーライトしたところ、バイトエラーレートは、3.1 $\times 10^{-5}$ とほとんど変化がないことが確認できた。この時のジッタは、ウィンドウ幅の 9.0%と良好な値であった。

【0042】（比較例 1）酸化物層を省いた他は、実施例 1 と同様のディスクを得た。また、1 回記録を行ったときのエラーレートは 4.0 $\times 10^{-5}$ であった。実施例 1 と同様に、乾燥、80℃の条件で 100 時間放置した。この後、同じ部分のバイトエラーレートを測定したところ、3.0 $\times 10^{-5}$ とほとんど変化がなかった。ところが、この部分を 1 回オーバーライトしたところ、エラーとなりバイトエラーレートが測れないほど劣化した。エラーの原因はジッタの悪化によるもので、この時のジッタはウィンドウ幅の 18%程度であった。

【0043】（実施例 9）半導体レーザの波長 638nm、対物レンズの開口数 0.6 の光学ヘッドを有する光ディスク評価装置（パルステック工業（株）製 DDU-1000）を使用して記録トラックに次の条件で記録

を行った。

【0044】(条件a)線速度6m/秒で、記録周波数 $f_1=1.1\text{MHz}$ (長記録マーク)で10回記録を行い、 $f_2=4.9\text{MHz}$ (短記録マーク)で1回オーバーライトを行った。デューティ50%、ウィンドウ幅は34.2nsとした。短記録マークをオーバーライトする前後の長記録マークの信号のキャリアの比を消去率、短記録マークのキャリアとオーバーライトされたあとの長記録マークのキャリアの比を有効消去率として、バンド幅30kHzの条件でスペクトラムアナライザーにより測定した。

【0045】(条件b)線速度9m/秒で、記録周波数 $f_3=2.4\text{MHz}$ (長記録マーク)で10回記録を行い、 $f_4=10.6\text{MHz}$ (短記録マーク)で1回オーバーライトを行った。デューティ50%、ウィンドウ幅は15.6nsとした。(条件a)の時と同様に、消去率、有効消去率を測定した。

【0046】(条件a)、(条件b)いずれの場合も長記録マーク、短記録マークの長さはそれぞれウィンドウ幅の13倍、3倍であり、(条件b)の場合の記録の線密度は(条件a)の場合の約1.5倍になっている。また、記録パワー、消去パワーは各ディスクで最適なパワーにした。

【0047】つぎに、毎分30回転で回転させている厚さ0.6mm、直径12cm、1.2 μm ピッチの案内溝付きのポリカーボネート製基板(ランド幅0.6 μm 、グループ幅0.6 μm)上に、以下のスパッタリング成膜を行った。

【0048】まず、真空容器内を $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ まで排気した後、 $2\times 10^{-1}\text{Pa}$ のArガス雰囲気中でSiO₂を20mol%添加したZnSをスパッタリングし、基板上に膜厚80nmの第1誘電体層を形成した。次にAl₂O₃ターゲットをスパッタリングし、Al₂O₃層を5nm形成して酸化物層とした。続いて、Ge、Sb、Teからなる合金ターゲットをスパッタリングして、厚さ20nmの記録層を得た。さらに第2誘電体層として第1誘電体層と同じZnS・SiO₂をスパッタリングして、16nm形成し、この上に、AlHfPd合金をスパッタリングして膜厚150nmの反射層を形成し、本発明の光記録媒体を得た。

【0049】(条件a)での消去率を測定したところ41dB、また有効消去率は30dBであった。次いで(条件b)での消去率を測定したところ39dB、また有効消去率は28dBであり、いずれの条件でも実用上十分な消去特性が得られた。

【0050】(実施例10)酸化物層としてTiO₂を5nm形成した他は実施例9と同様のディスクを得た。実施例9と同様に測定を行ったところ、(条件a)での消去率、有効消去率はそれぞれ39dB、29dB、(条件b)での消去率、有効消去率はそれぞれ38dB

B、27dBであり、いずれの条件でも実用上十分な消去特性が得られた。

【0051】(実施例11)酸化物層としてZrO₂を3nm形成した他は実施例9と同様のディスクを得た。実施例9と同様に測定を行ったところ、(条件a)での消去率、有効消去率はそれぞれ38dB、26dB、

(条件b)での消去率、有効消去率はそれぞれ35dB、23dBであり、いずれの条件でも実用上十分な消去特性が得られた。

【0052】(実施例12)酸化物層としてY₂O₃を2.5mol%含んだZrO₂を3nm形成した他は実施例9と同様のディスクを得た。実施例9と同様に測定を行ったところ、(条件a)での消去率、有効消去率はそれぞれ39dB、27dB、(条件b)での消去率、有効消去率はそれぞれ36dB、25dBであり、いずれの条件でも実用上十分な消去特性が得られた。

【0053】(比較例2)酸化物層を設けなかったこと以外は実施例2と同様のディスクを得た。実施例8と同様な測定を行ったところ、(条件a)での消去率、有効消去率はそれぞれ38dB、24dBであり、消去特性は良好であった。しかし(条件b)での消去率、有効消去率はそれぞれ28dB、14dBであり、高線速、高線密度の条件では消去特性が低下した。

【0054】(実施例13)グループに、線速度6m/秒の条件で、対物レンズの開口数0.6、半導体レーザーの波長680nmの光学ヘッドを使用して、8/16変調のランダムパターンをマーク長記録によって10万回オーバーライトした。この時、記録レーザー波形は、マルチパルスを用いた。また、この時のウィンドウ幅は、34nsとした。記録パワー、消去パワーは各ディスクで最適なパワーにした。

【0055】なお、オーバーライトの際にはデータ群(記録マーク)の書き始めと書き終わりを、ディスク上の一つの点に固定した。また、データの書き始め部分と書き終わり部分の間の距離は1cmとし、この部分のみをオーバーライトした。

【0056】ジッタはタイムインターバルアナライザにより測定した。記録領域部の始末端の劣化距離(波形の潰れ)、信号波形の振幅の低下、バースト欠陥の有無はオシロスコープにより観察した。

【0057】厚さ0.6mm、直径12cm、1.48 μm ピッチ(ランド幅0.74 μm 、グループ幅0.74 μm)のスパイラルグループ付きポリカーボネート製基板を毎分30回転で回転させながら、スパッタを行った。

【0058】まず、真空容器内を $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ まで排気した後、 $2\times 10^{-1}\text{Pa}$ のArガス雰囲気中でSiO₂を20mol%添加したZnSをスパッタし、基板上に膜厚95nmの第1の誘電体層を形成した。この第1の誘電体層であるZnS・SiO₂のヌーブ硬度は40

11

0kgf/mm²、ヤング率は90GPaである。次に酸化物層としてAl₂O₃（ヌーブ硬度2000kgf/mm²、ヤング率460GPa）を10nm形成した。続いて、Ge、Sb、Teからなる合金ターゲットをスパッタして、厚さ20nmの記録層を得た。さらに第2の誘電体層として第1の誘電体層と同じZnS・SiO₂を16nm形成し、この上に、AlHfPd合金をスパッタして膜厚150nmの反射層を形成し、本発明の光記録媒体を得た。

【0059】10万回オーバーライト後の、データの書き始め部分と、書き終わり部分の波形の潰れを観察したところ、それぞれ、5μm、10μmであり実用上十分小さいと確認できた。また、この部分のジッタは、ウィンドウ幅の11%と実用上十分に小さいと確認できた。信号の振幅は10回オーバーライト後の振幅の約90%で実用上問題ないレベルである。また、バースト欠陥も発生しなかった。

【0060】（実施例14）実施例1のディスクを用い、実施例13と同様の測定を行った。

【0061】10万回オーバーライト後の、データの書き始め部分と、書き終わり部分の波形の潰れを観察したところ、それぞれ、8μm、5μmであり実用上十分小さいと確認できた。また、この部分のジッタは、ウィンドウ幅の10%と実用上十分に小さいと確認できた。信号の振幅は10回オーバーライト後の振幅の約90%で実用上問題ないレベルである。また、バースト欠陥も発生しなかった。

【0062】（実施例14）実施例7のディスクを用い、実施例13と同様の測定を行った。

【0063】10万回オーバーライト後の、データの書き始め部分と、書き終わり部分の波形の潰れを観察したところ、それぞれ、4μm、10μmであり実用上十分小さいと確認できた。また、この部分のジッタは、ウィンドウ幅の11%と実用上十分に小さいと確認できた。*

12

*信号の振幅は10回オーバーライト後の振幅の約85%で実用上問題ないレベルである。また、バースト欠陥も発生しなかった。

【0064】（実施例15）実施例8のディスクを用い、実施例13と同様の測定を行った。

【0065】10万回オーバーライト後の、データの書き始め部分と、書き終わり部分の波形の潰れを観察したところ、それぞれ、10μm、3μmであり実用上十分小さいと確認できた。また、この部分のジッタは、ウィンドウ幅の10%と実用上十分に小さいと確認できた。信号の振幅は10回オーバーライト後の振幅の約90%で実用上問題ないレベルである。また、バースト欠陥も発生しなかった。

【0066】（比較例3）酸化物層を省いた他は、実施例1と同様のディスクを得た。実施例13と同様の測定を行ったところ、10万回オーバーライト後のジッタはウィンドウ幅の15%と大きく、さらに、書き始め部分と、書き終わり部分の波形の潰れを観察したところ、それぞれ200μm、50μmと大きく、正確なデータの再生が困難であることがわかった。また、信号の振幅は10回オーバーライト後の振幅の75%であり、コントラストが低下していた。

【0067】

【発明の効果】本発明の光記録媒体によれば、以下の効果が得られた。

- (1) 多数回の記録・消去を行っても信号の振幅の低下が少ない。
- (2) 多数回の記録・消去を行っても良好なジッタ特性を得ることができる。
- (3) 多数回の記録・消去を行ってもバースト欠陥が発生しない。
- (4) 保存耐久性が良好である。
- (5) スパッタ法により容易に製作できる。

*

フロントページの続き

(72)発明者 野中 敏央

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

*